

MANUFACTURE OF PHOTOSENSITIVE BODY FOR ELECTRONIC PHOTOGRAPH

Patent Number: JP4336540

Publication date: 1992-11-24

Inventor(s): MORITA TATSUHIRO; others: 05

Applicant(s): SHARP CORP

Requested Patent: JP4336540

Application: JP19910109352 19910514

Priority Number(s):

IPC Classification: G03G5/05; B05D1/18;

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To manufacture the photosensitive body for electronic photograph with which the uniform film thickness and the uniform electric characteristic are secured, in the continuous production of the photosensitive body for electronic photograph, by adjusting the coating quantity by controlling the film thickness in the production of a substrate layer or an electric charge transport layer.

CONSTITUTION: When a transparent film 3 such as substrate layer or electric charge transport layer is coated in the manufacture of a photosensitive body for electronic photograph, the film thickness is successively measured by the light interference method, and the result of the measurement is feedback-controlled, and the coating speed is automatically controlled by a personal computer 20, and the variation of the film thickness is suppressed, and the film thickness is made uniform.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-336540

(43) 公開日 平成4年(1992)11月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号
G 0 3 G 5/05	1 0 2	8305-2H
B 0 5 D 1/18		8616-4D
G 0 1 B 11/06	G	7625-2F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-109352

(22)出願日 平成3年(1991)5月14日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 森田 龍廣

大阪府大阪市阿倍

ヤーブ株式会社内

(72)発明者 松本 雅則

大阪府大阪市阿倍

ヤーブ株式会社内

(72)発明者 中井 隆生

大阪府大阪市阿倍

ヤーブ株式会社内

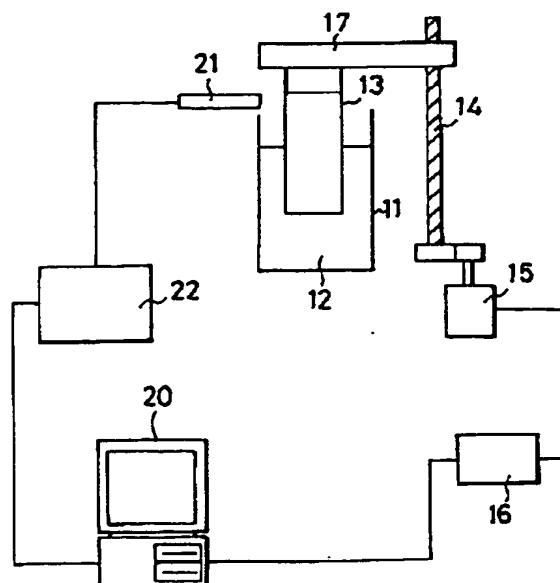
1名)

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体の製造方法

(57) **【要約】**

【目的】 下引き層又は電荷輸送層の生産の際の膜厚を管理して、塗布量を調整し、電子写真感光体の連続生産において、膜厚及び電気特性がほとんど差異のない電子写真感光体を製造する。

【構成】 電子写真感光体の製造において、下引き層又は電荷輸送層等の透明膜を塗布する際に、光干渉法により逐次膜厚を測定し、その測定結果をフィードバックし塗布速度を自動制御して膜厚の変動を抑え均一化を図る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性基体表面に電荷発生層及び電荷輸送層を塗布形成する電子写真感光体、又は下引層、電荷発生層、電荷輸送層を順次塗布形成する電子写真感光体を製造する方法において、光干渉法により下引き層又は電荷輸送層の膜厚を逐次測定する工程、その測定結果を演算処理装置にフィードバックする工程、及び演算処理装置より昇降速度を制御して塗布量を調節する工程とを備えたことを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真感光体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真感光体において、有機系の光導電性材料が進んで開発され、従来より用いられてきた無機系の光導電性材料よりも多く使用されるようになった。有機系材料を用いた感光体は感度、耐久性及び環境に対する安定性等に若干の問題は有るが、毒性、コスト、材料設計の自由度等の点において無機材料に比べ多くの利点がある。

【0003】一般に有機電子写真感光体は、単層型と機能分離（積層）型に分類される。積層型の層構成は2層又は3層から成り、2層構成の場合は導電性基体の上に電荷発生層、その上に電荷輸送層という構成になっており、3層の場合は導電性基体の上に下引き層、その上に順次電荷発生層及び電荷輸送層という構成になっている。これらの感光層は各層を構成するための有機系光導電性材料を接着剤樹脂と共に有機溶剤に溶解又は分散させて感光体塗液として調整し、この感光体塗液を導電性基体の上に順次塗布、乾燥させることにより製造される。塗布方法としては、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法、浸漬法等が挙げられる。特に浸漬塗布方法は、上記の感光体塗液を満たした塗布槽に導電性基体を浸漬した後に、一定速度又は逐次変化する速度で引き上げることにより、感光層を形成する方法で、比較的簡単で、生産性及びコストの点でも優れているため、感光体を製造する場合に多く利用されている。

【0004】しかし、この浸漬塗布方法は塗布槽より基体を引き上げることにより塗膜を形成するため、垂直方向にたれが生じやすい。その結果、基体上に形成される感光層に塗布むらやすじが発生したり、上下方向に膜厚むらが大きくなり画像に濃淡むら等の悪影響を及ぼすという欠点があった。又、塗布液には塗膜形成のため比較的蒸発しやすい有機溶剤を使用しているため、塗布槽内の塗液から溶剤が蒸発しやすく、その結果塗液の粘度や濃度が変化するため、基体への塗布量を一定化し均一な塗膜を得ることが難しい。即ち感光層の膜厚が徐々に変化するので、一定な特性を有する感光体を提供すること

が困難となる。

【0005】このため、膜厚の変動を管理してその変動が許容範囲を越えた場合には、塗布量の調整を行い、特性の安定化が図られている。

【0006】従来、この膜厚の管理（測定）するためには、段差計、表面粗さ計、うず電流式膜厚計などの接触式、あるいは、塗布重量を測定する方法、あるいは放射線を用いるガンマ線測定法、あるいは、光頭、電頭などで試料断面を観察する写真法等がある。

【0007】又、特開昭59-7957には、電荷発生層の膜厚を色差計により測定し管理する方法が挙げられている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、接触式及び写真法は膜厚の測定に試料の加工が必要で時間がかかり簡便でなく、又感光体自身に傷をつけてしまうため、測定後製品として使用できなくなる欠点がある。塗布重量測定法は、感光体膜が非常に薄いため（電荷輸送層では、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ ；下引き層では、 $0.1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度）その重量の極微量の重量変化をとらえるには測定精度に問題がある。ガンマ線測定方法は、放射性同位元素の使用許可が必要で、特別な資格や施設、安全性に問題がある。

【0009】色差計による方法は電荷発生層等の比較的色の濃い膜の膜厚測定には大変有用であるが、電荷輸送層や下引き層等の無色透明又は比較的うすい色の膜厚の測定には、その変化を測定するには精度に問題があり、不充分である。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述の欠点を解決する為に、本発明者等の鋭意研究の結果、有機電子写真感光体において下引き層又は電荷輸送層の透明膜の塗布に際し、その膜厚の変動を抑えて均一化を図るために、光干渉法にて逐次膜厚を測定し、測定結果をフィードバックして塗布速度を適正な速度に自動制御することによって、無色透明又は非常に薄い色の下引き層及び電荷輸送層の塗布量を調整することが可能で、適正な膜厚の感光体を製造でき且つ、塗膜ムラ（スジ、ピンホール等）をなくすことが出来ることを見出し、この知見に基づいて本発明を成すに至った。

【0011】

【作用】本発明で用いる光干渉法により膜厚測定の原理は以下の通りである。

【0012】膜厚 d 、屈折率 N の透明膜の試料3に光が入射1した場合、試料膜内で光が多重反射を起す（図1(A)）。反射光2として測定される光は試料膜内を2回、3回と往復して反射してきた光の合成されたものである。更に、光は波であるため、合成には各光線の位相を考慮した和を取らなければならない（干渉効果）。すなわち、隣り合う位相差が 2π の整数倍であれば強め合

3

い、 π の奇数倍であれば、打ち消し合い、光の干渉が生じる。

【0013】図1(B)のように透明薄膜に光が入射し*

$$\text{反射率 } R = [R_1^2 + R_2^2 - 2R_1 R_2 \cos(X)] / [1 + R_1^2 + R_2^2 - 2R_1 R_2 \cos(X)] \quad (1)$$

[$X = 4\pi N: d/\lambda$ ただし、 $N_2 > N_1$ 、 λ ：波長、 d ：厚さ、 R_1 ：表面での反射率、 R_2 ：基板での反射率、 N_1 ：薄膜の屈折率、 N_2 ：基板の屈折率、 $R_1 = (1 - N_1) / (1 + N_1)$ 、 $R_2 = (N_1 - N_2) / (N_1 + N_2)$]

※10

$$(1/\lambda_n) - (1/\lambda_{n+1}) = 1/2N_1 d \quad (2)$$

(n ： n 番目の極大値(極小値)をもつ波長)となる。この式(2)により、強め合う(又は弱め合う)波長及び薄膜の屈折率がわかれれば、透明薄膜の厚みを計算することができる。薄膜の反射率、波長は分光光度計で測定することができる。薄膜の屈折率は未知のものにおいては、膜厚が既知のサンプルを用いて実際に光干渉法により式(2)から求めることができる。

【0015】一般に浸漬塗布の場合、塗布膜厚(湿润膜厚)と塗液物性値と塗布速度の関係は式(3)で表される。

【0016】

$$h = K (\eta v / \rho g \sin \alpha)^\frac{1}{2} \quad (3)$$

[h ：塗布膜厚(湿润膜厚)、 v ：塗布速度、 ρ ：塗液比重、 η ：塗液粘度、 α ：接触角、 K ：定数(0.9~1.9)、 n ：定数(0.5~0.7)]

式(3)から塗布膜厚は、塗布速度及び塗液の比重・粘度で制御できることがわかる。塗液の比重・粘度の調整は塗液を溶剤で希釈又は蒸発させて行うが、希釈及び蒸発による調整はたいへん難しく、又主に希釈は塗布槽に付随する攪拌槽で行なわれるため生産時に即に膜厚の変動に対応がとれない。塗布速度による調整は昇降機のモーターの回転数をかけて昇降速度(塗布速度)を変更するだけでよい。例えば膜厚を厚くするためには塗布速度を速くし、逆に薄くするためには塗布速度を遅くすればよい。このため生産設備は簡単でかつ、即座に膜厚の変動に対して調整が可能である。

【0017】以下、本発明について詳しく説明すると、本発明で用いる電子写真感光体の導電性基体としては、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス、真ちゅう等の金属の円筒状基体又は薄膜シート、またはアルミニウム銅金、酸化インジウム等をポリエステルフィルムあるいは紙、金属フィルムの円筒状基体などに蒸着したものが挙げられる。次いで、感光体層の接着性改良、塗布性改良、基体上の欠陥の被覆及び基体から電荷発生層への電荷注入性改良などのために下引き層が設けられることがある。下引き層の材料としては、ポリアミド、共重合ナイロン、カゼイン、ポリビニルアルコール、セルロース、ゼラチン等の樹脂が知られている。これらを各種有機溶剤に溶解し、膜厚が0.1~5μ程度になるように導

50

*た場合の反射率は以下の式(1)で示される。

【0014】

4

※光の干渉により、強め合う(又は弱め合う)波長で反射率は極大値(又は極小値)を取るため、反射率Rを波長入で微分して、 $(d/d\lambda) R(\lambda) = 0$ となるλを求める。

電性基体上に塗布される。

【0018】本発明の電荷発生層は、光照射により電荷を発生する電荷発生材料を主成分とし、必要に応じて公知の結合剤、可塑剤、増感剤を含有する。

【0019】電荷発生材料としては、ペリレン系顔料、多環キノン系顔料、フタロシアニン顔料、金属フタロシアニン系顔料、スクアリリウム色素、アズレニニム色素、チアビリリウム色素、及びカルバゾール骨格、スチリルスチルベン骨格、トリフェニルアミン骨格、ジベンゾチオフェン骨格、オキサジアゾール骨格、フルオレン骨格、ビススチルベン骨格、ジスチリルオキサジアゾール骨格又はジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料などが挙げられる。

【0020】本発明の電荷輸送層は、電荷発生材料が発生した電荷を受け入れこれを輸送する能力を有する電荷輸送材料、シリコーン系レベリング剤及び結合剤を必須成分とし、必要に応じて公知の可塑剤、増感剤などを含有する。

【0021】電荷輸送材料としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリ-アーカルバゾリルエチルグルタメート及びその誘導体、ビレン-ホルムアルデヒド縮合物及びその誘導体、ポリビニルビレン、ポリビニルフェナントレン、オキサゾール誘導体、オキソジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリル)アントラセン、1,1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルビラゾリン、フェニルヒドラゾン類、ヒドラゾン誘導体等の電子供与性物質、或いはフルオレン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、インデノチオフェン誘導体、フェナントレンキノン誘導体、インデノピリジン誘導体、チオキサントン誘導体、ベンゾ

【c】シンノリン誘導体、フェナジンオキサイド誘導体、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、プロマニル、クロラニル、ベンゾキノン等の電子受容性物質などが挙げられる。

【0022】電荷輸送層を構成する結合剤としては、電荷輸送材料と相容性を有するものであれば良く、例えばポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリエステル、ポリケトン、エポキシ樹脂、ポリウ

レタン、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。

【0023】本発明の電子写真感光体の製造方法は公知の浸漬塗工方法を適用し得る。その一例を以下に述べる。

【0024】例えば、アゾ系顔料などの電荷発生材料が、必要に応じて、結合剤、可塑剤、増感剤と共に適当な溶剤、例えば、シクロヘキサン、ベンゼン、クロロホルム、ジクロロエタン、エチルエーテル、アセトン、エタノール、クロロベンゼン、メチルエチルケトン等に分散した塗工液に導電性基体を公知の方法で浸漬し、引き上げ、乾燥して導電性基体上に電荷発生層を形成する。

【0025】次いで、例えば、ビドラゾン系化合物などの電荷輸送材料、シリコーン系レベリング剤及び接着剤が、必要に応じて可塑剤、増感剤と共に適当な溶剤、例えば、ジクロロエタン、ベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサン、エチルエーテル、アセトン、エタノール、クロロベンゼン、メチルエチルケトン等に溶解した塗工液に電荷発生層が塗布された導電性基体を公知の方法で浸漬し、引き上げ、乾燥して電荷輸送層を形成する。

【0026】上述の電荷輸送層の形成において、塗布量の調節を図2を用いて説明する。昇降機14に取り付けられたアーム17よりに懸吊されている導電性基体13を昇降装置15の駆動により下降させ、塗布槽11の中の塗布液12に浸漬する。次いで昇降装置15の駆動により塗布液12から導電性基体13を引き上げると同時に塗布された電荷輸送層に特定な波長の光を照射し分光光度計受光部21でその反射光を受光する。受光された反射光のデータは分光光度計演算部22で解析され、直ちに演算処理装置(パソコン)20に送付される。このデータに基づきパソコンによって昇降装置の回転調整部16を制御し、昇降装置(モーター)15の回転を調整して適切な引き上げ速度(塗布速度)とすることによって塗布膜の膜厚を調節する。

【0027】使用される光源としては可視光、紫外・赤外光等があるが、試料の膜厚及び吸収に応じて適当な光源を用いる。

【0028】上述のように感光体の膜厚を光干渉法により測定し、そのデータに基づいて感光体の塗布速度を自動調節する本発明の電子写真感光体を製造する方法は、感光体表面を傷付けることなく膜厚を測定でき且つ膜厚の測定が簡便であるので、直ちに塗布量の調節が可能で常に適正な膜厚の感光体を提供でき、更に感光体全面にわたって膜厚の測定が出来るので、塗膜むら(スジ、ピンホールなど)の検出が容易である。更に、色差計では測定不可能な無色透明又は非常にうすい色の膜の膜厚を測定することができるので、適正な膜厚の下引き層又は電荷輸送層の形成が容易である。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0030】実施例1

糸重合ナイロン樹脂(CM4000: 東レ(株)製)6重量部をメタノール94重量部に溶解し、下引き層用塗液を作成した。

【0031】この下引き層用塗液を100本のアルミニウムの円筒状支持体(導電性基体)表面に順次浸漬塗布にて塗布し、その膜厚を図2の塗布装置を用いて逐次測定し下引き層の膜厚が $1.5\mu\text{m} \pm 0.3\mu\text{m}$ を越える場合にはその膜厚に応じて引き上げ速度(塗布速度)をパソコンにて自動制御した。塗布速度は1本目が10mm/秒で10本目は7.1mm/秒であった。塗布された塗膜を110°Cで10分間乾燥し下引き層とした。連続100本の下引き層の塗布を行なった結果、下引き層の膜厚は1本目と100本目でほとんど差異が認められなかった。結果を表1に示す。

【0032】膜厚測定には、分光光度計(MCPD-1100、大塚電子(株)製)を使用した。あらかじめ膜厚が既知のサンプルにて、屈折率を求めておき、下引き層を浸漬塗布する毎にその塗膜の反射スペクトルを測定し、そのスペクトルの隣り合う山と山(谷と谷)の波長を算出し、先に求めた屈折率と式(2)とを用いて膜厚を計算した。

【0033】次いで下引き層の上に順次、電荷発生層、電荷輸送層を形成した。電荷発生層を形成する塗液としてe型銅フタロシアニン(リオフォトンEPPC、東洋インキ(株)製)2重量部、ブチラール樹脂(エスレックBL-1、積水化学(株)製)1重量部、テトラヒドロフラン100重量部を調合し、ポールミルにて8時間分散したものを作成した。この塗液を浸漬塗布方法にて乾燥膜厚が $0.4\mu\text{m}$ となるように塗布し、80°C30分間乾燥して電荷発生層とした。

【0034】次に電荷輸送層を形成する塗液として、ブタジエン系電荷輸送材(1,1-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、高砂香料(株)製)1重量部、ポリカーボネート樹脂(パンライトL-1225、帝人化成(株)製)1重量部、シリコーン系レベリング剤(MF-96、信越化学工業(株)製)0.0001重量部をジクロロメタン10重量部に溶解し、電荷輸送層を形成する塗液を調整した。この塗液を電荷発生層の上に乾燥膜厚が $17\mu\text{m}$ となるように浸漬塗布方法にて塗布し、80°C1時間の乾燥により電荷輸送層を形成しLBP用電子写真感光体を作成した。

【0035】上記感光体のうち1本目と100本目を所定のレーザープリンターに搭載し電気特性を測定した。下引き層の膜厚、導電性(V_d)、残留電位(V_r)及び感度(V_s)を表1に示す。

【0036】

【表1】

本数	膜厚	V_s	V_r	V_L
1本目	1.5 μ	- 530 V	- 48 V	- 11 V
50本目	1.6 μ	-	-	-
100本目	1.5 μ	- 498 V	- 48 V	- 11 V

【0037】比較例1

下引き層の形成を、実施例1の図2の塗布装置を用いる方法で塗布速度を自動制御して形成するかわりに、塗布速度10.0mm/秒で下引き層の乾燥膜厚が1.5 μ mになるように連続100本の浸漬塗布を行ない1本目、50本目及び100本目を抜き取り、段差計(タリサーフ5、テーラー&ボブソン社製)にて下引き層の膜厚を測定する以外は、実施例1と同様の方法にて電子写真感光体を作成した。

【0038】下引き層の膜厚、帯電性(V_s)、残留電位(V_r)及び感度(V_L)を表2に示す。

【0039】

【表2】

本数	膜厚	V_s	V_r	V_L
1本目	1.4 μ	- 501 V	- 39 V	- 10 V
50本目	1.6 μ	-	-	-
100本目	2.0 μ	- 576 V	- 70 V	- 125 V

【0040】実施例3

* 【表3】

本数	膜厚	V_s	V_r	$V_L^{10^{-1}}$	$V_L^{10^{-5}}$
1本目	19.8 μ	- 598 V	- 11 V	- 115 V	- 45 V
50本目	10.2 μ	-	-	-	-
100本目	20.2 μ	- 102 V	- 13 V	- 216 V	- 41 V

【0044】比較例2

電荷輸送層の形成を、実施例2の図2の塗布装置を用いる方法で塗布速度を自動制御して形成するかわりに、塗布速度7.0mm/秒で電荷輸送層の乾燥膜厚が20 μ mとなるように連続100本の浸漬塗布を行ない、1本目、50本目及び100本目を抜き取り、段差計(タリサーフ5、テ

ーラー&ボブソン社製)にて電荷輸送層の膜厚を測定する以外は、実施例2と同様の方法にて電子写真感光体を作成した。電荷輸送層の膜厚、帯電性(V_s)、残留電位(V_r)、低照度側感度($V_L^{10^{-1}}$)及び高照度側感度($V_L^{10^{-5}}$)を表4に示す。

50 【0045】

【表4】

本数	膜厚	V_s	V_t	$V_L \times 10^{-5}$	$V_L \times 10^{-5}$
1本目	18.8 μ	-100 V	-13 V	-211 V	-41 V
50本目	18.1 μ	-	-	-	-
100本目	21.8 μ	-133 V	-18 V	-127 V	-54 V

【0046】表1及び3から明らかなとおり本発明の方法で作成された電子写真感光体の膜厚、帯電性、残留電位及び感度は1本目と100本目とでもほとんど差異が認められず、均一且つ良好な電子写真感光体を得ることが出来た。

【0047】これに対し、表2及び4に示される通り、本発明の方法を用いない電子写真感光体は均一な特性を有するものではなかった。

【0048】

【発明の効果】本発明の方法によれば膜厚の測定が簡便で直ちに塗布量の調整をすることが出来るので、常に適正な膜厚及び電気特性を有する電子写真感光体を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】塗膜の光の反射を示す図である。

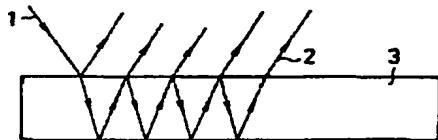
【図2】本発明の光干渉法で塗膜の膜厚を測定し塗布速度の制御して塗膜を形成する塗布装置の概略図である。

【符号の説明】

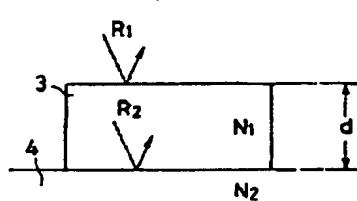
- 1 入射光
- 2 反射光
- 3 塗膜
- 11 塗布槽
- 12 塗液
- 15 升降機モーター
- 20 演算処理装置（パソコン）
- 21 分光光度計受光部

【図1】

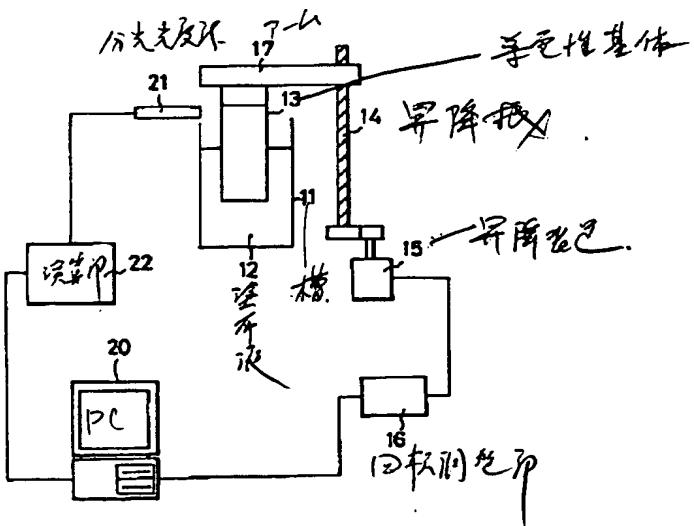
(A)



(B)



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 谷口 英明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

(72)発明者 新居 和幸

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

(72)発明者 坂元 雅遊亜
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内